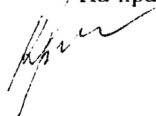


0-781009

На правах рукописи



КРУТИКОВА ЕКАТЕРИНА ВЛАДИМИРОВНА

**ТЕРМОДИНАМИЧЕСКИЕ И СТРУКТУРНЫЕ СВОЙСТВА
ФЕРРОКОЛЛОИДОВ**

02.00.04 - Физическая химия

**Автореферат
диссертации на соискание ученой степени
кандидата физико-математических наук**

Екатеринбург - 2010

Работа выполнена на кафедре математической физики ГОУ ВПО «Уральского государственного университета им. А.М. Горького»

Научный руководитель: доктор физико-математических наук,
профессор А. О. Иванов

Официальные оппоненты: доктор физико-математических наук,
профессор А. П. Сафронов

кандидат физико-математических наук,
старший научный сотрудник М. В. Авдеев

Ведущая организация: «Институт механики сплошных
сред Уральского отделения
Российской академии наук» (г. Пермь)

Защита состоится "26" февраля 2010 года в 15:00 часов на заседании диссертационного совета Д 212.286.12 при ГОУ ВПО «Уральский государственный университет им. А.М. Горького» по адресу: 620000, Екатеринбург, пр. Ленина, 51, комн. 248.

С диссертацией можно ознакомиться в научной библиотеке ГОУ ВПО «Уральский государственный университет им. А.М. Горького»

Автореферат разослан "25" января 20



Ученый секретарь
диссертационного совета Д 212.286.12
кандидат химических наук, доцент

A handwritten signature in black ink, likely belonging to L. K. Neudachina.

Л. К. Неудачина

ОБЩАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА РАБОТЫ

Актуальность проблемы. В природе отсутствуют системы, способные сочетать текучесть и сильные магнитные свойства, поэтому создание такого перспективного материала представляло собой серьезную научную задачу. В середине 60-х годов XX века, в результате многолетних попыток, были синтезированы ферроколлоиды (феррожидкости, магнитные жидкости). Эти системы представляют собой устойчивые коллоидные взвеси частиц ферро- и ферромагнитных материалов в жидких носителях. Характерные значения диаметров магнитных частиц порядка ~ 10 нм. Главной особенностью ферроколлоидов является их способность ощутимо взаимодействовать с внешним магнитным полем в сочетании с высокой текучестью. По своей структуре и свойствам ферроколлоиды относятся к "мягким материалам" (soft matter), изучение которых сейчас является одним из наиболее активно развивающихся направлений физической химии. Изделия на основе ферроколлоидов используются для герметизации вводов вращательного и более сложных видов движения; в технологических процессах, где требуется поддержание глубокого вакуума. Разрабатываются нетрадиционные методы магнитного транспорта лекарств с помощью магнитных жидкостей; новые способы медицинской диагностики и лечения - раннее определение опухолевых, инфекционных и кардиологических заболеваний; магнитная очистка биотканей от загрязнений и токсинов; терапия раковых и ряда других заболеваний. Благодаря своему широкому применению, ферроколлоиды сейчас активно синтезируются и изучаются во многих странах мира.

Образование агрегированных структур в ферроколлоидах способно привести к сильному изменению их физико-химических свойств. В связи с этим большое прикладное значение имеют исследования, позволяющие изучить явление фазового расслоения и свойства образующихся при этом капельных агрегатов, а также влияние межчастичных корреляций на макроскопические свойства ферроколлоидов.

Таким образом, тематика настоящей диссертации - термодинамические и структурные свойства ферроколлоидов, является актуальной.

Основные цели работы: теоретическое описание явления фазового расслоения ферроколлоида и свойств образующихся фаз; изучение влияния электролита на свойства ионно-стабилизированных ферроколлоидов, а также описание межчастичных корреляций в ферроколлоидах при наличии внешнего поля и в его отсутствии.

Научная новизна диссертации заключается в следующем:

- Построена теоретическая модель, позволяющая описать явление фазово-

го расслоения ферроколлоида и свойства образующихся фаз; выявлено, что важнейшую роль в фазовом расслоении играет ван-дер-ваальсово притяжение; показано, что фазовое расслоение во многом определяется наличием крупнодисперсной фракции магнитных частиц.

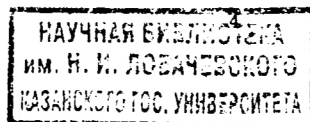
- На базе построенной теоретической модели изучено влияние концентрации электролита на свойства ионно-стабилизированных ферроколлоидов: при умеренных концентрациях электролита при увеличении концентрации металлических частиц резко растет осмотическое давление; а при больших концентрациях электролита в системе возможно явление фазового расслоения.
- Впервые теоретически предсказана анизотропия парной функции распределения и структурного фактора рассеяния ферроколлоидов во внешнем магнитном поле в отсутствии агрегатов.

Получено хорошее согласие теоретических данных с результатами физических и компьютерных экспериментов.

Достоверность полученных результатов. Достоверность результатов работы подтверждается согласием теоретических данных с результатами численных и физических экспериментов, использованием проверенных теоретических подходов и физической обусловленностью необходимых приближений.

Практическое значение. Полученные в диссертации результаты могут быть использованы для расчета параметров устойчивости ферроколлоидов к явлению фазового расслоения; для получения сведений о структурных образованиях в ферроколлоидах как под влиянием внешнего магнитного поля, так и в его отсутствии; для описания структурных и термодинамических свойств ферроколлоидов. Результаты пригодны для проектирования магнитных сепараторов коллоидных взвесей, содержащих магнитные частицы.

Апробация работы. Основные результаты работы докладывались и обсуждались на представительных научных форумах: 11-ая Международная конференция по магнитным жидкостям (Словакия, Кошице, 2007), 4-ая Международная конференция "Физика жидкого состояния: современные проблемы" (Киев, Украина, 2008), Международный московский симпозиум по магнетизму (Москва, 2008), Евромех colloquium 470 "Последние достижения в исследовании феррожидкостей" (Германия, Дрезден, 2006), 8-ой Немецкий colloquium по феррожидкостям (Германия, Майнц, 2008), 14-ая, 15-ая и 16-ая Зимние школы по механике сплошных сред (Пермь, 2005, 2007, 2009), Всероссийские школы-конференции "Математическое моделирование в естественных науках" (Пермь, 2005, 2006), 12-ая и 13-ая Международные Плесские конференции по магнитным жидкостям (Плес, 2006, 2008), 13-ая Всероссийская



научная конференция студентов физиков (Ростов-на-Дону, 2007), 1-ая и 2-ая Всероссийские научные конференции "Физико-химические и прикладные проблемы магнитных дисперсных наносистем" (Ставрополь, 2007, 2009), 1-ая и 2-ая всероссийские конференции "Многомасштабное моделирование процессов и структур в нанотехнологиях" (Москва, 2008, 2009), Всероссийская научная школа для молодежи "Современная нейтронография: междисциплинарные исследования наносистем и материалов" (Дубна, 2009), на научных семинарах Уральского и Пермского госуниверситетов и ИМСС УрО РАН.

Публикации. По теме диссертации опубликованы 22 научные работы, из них 3 статьи в реферируемых научных журналах, 5 статей в сборниках научных трудов конференций и 14 тезисов докладов. Список публикаций приведен в конце автореферата.

Структура и объем работы. Диссертация состоит из введения, четырех глав основного содержания, заключения и списка цитируемой литературы. Общий объем диссертации составляет 116 страниц машинописного текста, она содержит 33 рисунка, 1 таблицу и 118 ссылок на литературные источники.

ОСНОВНОЕ СОДЕРЖАНИЕ РАБОТЫ

Во введении обоснована актуальность работы, сформулированы ее цели, указаны научная новизна, практическое значение и апробация проведенных исследований.

Глава 1. Обзор современных исследований по ферроколлоидам

В первой главе диссертации приведены общие данные о ферроколлоидах, описаны особенности их структуры и свойств, сделан обзор основных разработанных на данный момент теоретических моделей ферроколлоидов.

Ферроколлоиды содержат частицы, форма которых близка к сферической. Частицы имеют малый размер и поэтому вовлечены в интенсивное броуновское движение, за счет чего обеспечивается седиментационная устойчивость ферроколлоидов. Ферроколлоиды также обладают высокой устойчивостью к необратимой коагуляции, которая обеспечивается адсорбционными слоями, препятствующими сближению частиц на такие расстояния, при которых энергия притяжения будет больше, чем разупорядочивающая энергия теплового движения. Ферроколлоиды подразделяются на два класса в зависимости от типа адсорбционного слоя: 1. стерически стабилизированные ферроколлоиды, защитная оболочка частиц которых состоит из молекул поверхностно-активных веществ (ПАВ). 2. ионно-стабилизированные ферроколлоиды, стабилизация которых происходит за счет формирования двойных электрических слоев (ДЭС) на поверхности феррочастиц. Коллоидные частицы об-

ладают собственным магнитным моментом и взаимодействуют посредством магнито-дипольного потенциала:

$$U_{dip}(ij) = - \left[3 \frac{(\vec{m}_i \cdot \vec{r})(\vec{m}_j \cdot \vec{r})}{r^5} - \frac{(\vec{m}_i \cdot \vec{m}_j)}{r^3} \right], \quad \vec{r} = \vec{r}_i - \vec{r}_j, \quad (1)$$

где \vec{r} - расстояние между центрами феррочастиц, \vec{m}_i и \vec{m}_j - магнитные моменты частиц с номерами i и j .

Различные физико-химические условия могут привести к образованию обратимых агрегатов разного типа. Так, например, при большой интенсивности магнито-дипольных сил феррочастицы объединяются в агрегаты в виде цепочек; при высокой температуре в ферроколлоидах могут образоваться квазисферические фракталоподобные агрегаты, а около 30-ти лет назад в ферроколлоидах было обнаружено явление фазового расслоения [1, 2]. Последнее явление аналогично конденсационному фазовому переходу первого рода в молекулярных системах и сопровождается появлением микрокапельных агрегатов. Характерный размер агрегатов составляет 1 - 5 мкм, они содержат $10^4 - 10^6$ частиц, являются жидкими, обладают поверхностью межфазного натяжения и представляют собой сильноконцентрированную ферроколлоидную фазу, взвешенную в виде микрокапель в слабоконцентрированной матрице. В отсутствие магнитного поля в объеме магнитной жидкости эти агрегаты имеют сферическую форму, которая трансформируется в веретенообразную при наложении магнитного поля. Фазовое расслоение в ферроколлоидах может происходить при понижении температуры, а также при наложении внешнего магнитного поля, что является главной отличительной чертой ферроколлоидов от любых других субстанций. Появление любых типов микроструктурных образований в ферроколлоидах существенно влияет на макроскопические свойства системы, поэтому в данной области сейчас ведутся активные теоретические и экспериментальные исследования.

Глава 2. Исследование ферроколлоидов, стабилизированных ПАВ. Фазовое расслоение ферроколлоидов

Вторая глава посвящена построению теоретической модели, которая позволяет описать и изучить явление фазового расслоения ферроколлоида и свойства образующихся фаз.

В конце 90-ых годов возникло противоречие, связанное со стерически стабилизированными ферроколлоидами: в экспериментах фазовое расслоение наблюдается; в теоретических моделях это явление предсказывается только за счет действия диполь-дипольных взаимодействий в пренебрежении другими типами межчастичного притяжения; в компьютерных экспериментах

данный эффект отсутствует, если предполагается наличие только диполь-дипольных сил. В данной работе приводится объяснение описанного противоречия, в центре внимания оказывается взаимодействие Ван-дер-Ваальса, которым традиционно пренебрегается в физике ферроколлоидов. Причина подобного подхода заключается в том, что ван-дер-ваальсово взаимодействие

$$U_w(r) = -\frac{A}{12} \left(\frac{d_s^2}{r^2} + \frac{d_s^2}{r^2 - d_s^2} + 2 \ln \frac{r^2 - d_s^2}{r^2} \right), \quad (2)$$

за счет наличия стерических слоев на поверхностях металлических феррочастиц, традиционно рассматривается в дальнодействующем разложении:

$$U_w(r) \approx -A/36(d_s/r)^6, \quad (3)$$

где d_s - диаметр твердого ядра феррочастицы, A - постоянная Гамакера. Для типичных принимаемых значений параметров ($d_s = 10$ нм, толщина стерической оболочки $l = 2$ нм, $A = 3 \cdot 10^{-19}$ Дж) из выражения (3) следует, что значение контактной энергии $|U_w(r = d_s + 2l)| \approx 10^{-21}$ Дж. Последнее оказывается значительно меньше тепловой энергии kT (при комнатных температурах $4 \cdot 10^{-21}$ Дж). Из этих оценок делается вывод о слабом влиянии ван-дер-ваальсова притяжения в ферроколлоидах. В действительности, для тех же параметров выражение (2) дает в три раза большее значение контактной энергии $|U_w(r = d_s + 2l)| \approx 3 \cdot 10^{-21}$ Дж, сравнимое с тепловой энергией. Причем для крупных частиц контактная энергия взаимодействия Ван-дер-Ваальса начинает превышать тепловую энергию. Поэтому модель, описывающая закономерности фазового расслоения, обязательно должна учитывать ван-дер-ваальсовое притяжение.

Основные идеи статистико-термодинамической модели рассмотрены на примере монодисперсной системы сферических феррочастиц, числовая концентрация которых равна n . Диаметр твердого металлического ядра d_s превышает диаметр магнитного ядра x за счет существования поверхностного немагнитного слоя δ . Кроме того, каждая частица окружена стерическим слоем толщины l . Таким образом, внешний гидродинамический диаметр частицы равен $d_h = d_s + 2l$. Между частицами действует ван-дер-ваальсово притяжение (2). При контакте стерические оболочки ведут себя подобно упругим амортизаторам, для моделирования этого отталкивания был сконструирован потенциал взаимодействия U_s , аналогичный сдвинутому и усеченному потенциалу Леннард-Джонса:

$$U_s(r) = \begin{cases} \infty & , 0 < r \leq d_s \\ \varepsilon \left[1 - \left(\frac{d_h - d_s}{r - d_s} \right)^6 \right]^2 & , d_s < r \leq d_h \\ 0 & , r > d_h \end{cases} \quad (4)$$

Здесь параметр ϵ характеризует жесткость оболочек, при $\epsilon \rightarrow \infty$ потенциал (4) превращается в потенциал отталкивания твердых сфер диаметра d_h . Кроме этого, феррочастицы обладают собственными магнитными моментами \vec{m} и взаимодействуют посредством магнито-дипольного потенциала (1).

Для расчета свободной энергии ферроколлоида был использован аппроксимационный метод, основанный на термодинамической теории возмущений I-го порядка в форме Браута [3]. Идея метода основана на том, что межчастичное притяжение вносит некоторые поправки в свободную энергию базовой системы частиц, взаимодействующих только посредством отталкивающего потенциала. Соответственно, суммарная центральная потенциальная энергия взаимодействия $U_s + U_w$ была разделена на две части - взаимодействие отталкивания U_r и притяжения U_a :

$$U_r(r) = \begin{cases} U_s(r) + U_w(r) & , \quad 0 < r \leq d_r \\ 0 & , \quad r > d_r \end{cases} \quad (5)$$

$$U_a(r) = \begin{cases} 0 & , \quad 0 < r \leq d_r \\ U_s(r) + U_w(r) & , \quad d_r < r \leq d_h \\ U_w(r) & , \quad r > d_h \end{cases}$$

где d_r есть корень уравнения $U_s(d_r) + U_w(d_r) = 0$.

Трудность в вычислении свободной энергии базовой системы феррочастиц была преодолена с помощью аппарата [4], позволяющего заменить систему упруго отталкивающихся частиц на систему твердых сферических частиц, имеющих эффективный диаметр d_e :

$$d_e = d_s + \int_{d_s}^{d_r} \left[1 - \exp \left(-\frac{U_r(r)}{kT} \right) \right] dr \quad (6)$$

а свободная энергия базовой системы частиц была заменена на свободную энергию $F_{HS}(\varphi_e)$ жидкости твердых сфер эффективного диаметра d_e :

$$F = -NkT \ln \frac{\sinh \alpha}{\alpha} + F_{HS}(\varphi_e) - NkT \varphi_e G(T, H) + \dots \quad (7)$$

$$G(T, H) = \frac{12}{d_e^3} \int_0^\infty \left[-\frac{U_a(r)}{kT} + \frac{1}{2} \left(\frac{U_a(r)}{kT} \right)^2 \right] g_r(r) r^2 dr +$$

$$+ 4 \frac{m^2}{d_e^3 kT} L(\alpha)^2 + 4 \frac{m^4}{d_e^3 (kT)^2} \left[1 + \frac{[\alpha - 3L(\alpha)]^2}{5\alpha^2} \right] \int_0^\infty \frac{g_r(r)}{r^4} dr \quad ,$$

$$L(\alpha) = \coth \alpha - 1/\alpha, \quad \alpha = mH/kT,$$

где может использоваться следующее представление для парной функции распределения базовой системы $g_r(r) = \exp[-U_r(r)/kT]$; N - число феррочастиц, φ_e - эффективная объемная концентрация. Соотношение (7) представляет собой бесконечный ряд по степеням концентрации частиц и степеням взаимодействия. В нашем случае явно приведены только слагаемые первого порядка, но и их оказывается достаточно для получения не только качественных, но и количественно верных результатов по фазовому расслоению.

Основное выражение для свободной энергии (7) обобщается на полидисперсный случай. Для этого необходимо вычислять эффективные диаметры твердых сфер d_e для каждой фракции. В качестве свободной энергии базовой системы будет выступать свободная энергия смеси жидкостей твердых сфер, зависящая от объемных концентраций всех фракций. Поправка $G(T, H)$ будет содержать несколько слагаемых, по форме аналогичных (7) и учитывающих взаимодействия между частицами всех фракций друг с другом.

Одним из преимуществ построенной модели является то, что она легко включает в себя другие типы межчастичного взаимодействия. Например, для случая ионно-стабилизированных ферроколлоидов потенциальная энергия отталкивания стерических слоев должна заменяться энергией взаимодействия двойных электрических слоев, а процедура разделения энергии на притягивающую и отталкивающую части не меняется, как не меняется и методика нахождения эффективного диаметра твердых сфер (глава 3).

Реальные ферроколлоиды являются полидисперсными, однако особенно-сти, вносимые полидисперсностью в процесс фазового расслоения, могут быть отслежены уже на бинарной системе. Условия равновесного сосуществования слабо- и сильноконцентрированной ферроколлоидных фаз (I и II соответственно) определяются из равенства химических потенциалов феррочастиц обеих фракций μ_1, μ_2 и равенства осмотических давлений P :

$$\begin{aligned}\mu_i(\varphi_1^I, \varphi_2^I) &= \mu_i(\varphi_1^{II}, \varphi_2^{II}), \quad i = 1, 2; \\ P(\varphi_1^I, \varphi_2^I) &= P(\varphi_1^{II}, \varphi_2^{II}),\end{aligned}\tag{8}$$

где φ_1 и φ_2 - объемные концентрации твердых частиц фракций 1 и 2, а верхние индексы относятся к фазам I и II. Замыкающими систему уравнений (8) являются условия материального баланса частиц обеих фракций в расслоившейся магнитной жидкости:

$$z\varphi_j^I + (1-z)\varphi_j^{II} = \varphi_j, \quad j = 1, 2;\tag{9}$$

где $z = V_1/V$ - объемная доля фазы I в системе, а φ_j - объемные концентрации фракций в исходной магнитной жидкости.

Все факторы, влияющие на условия фазового расслоения стерически стабилизированных ферроколлоидов, были изучены на примере критической

точки фазового расслоения модельной монодисперсной системы. На Рис.1 показано уменьшение критического значения параметра магнито-дипольного взаимодействия $\lambda_c = m^2/d_h^3 kT_c$ с увеличением значений постоянной Гамакера в отсутствие магнитного поля. Для случая, когда ван-дер-ваальсово притяжение не учитывается, предложенная модель дает критическую гидродинамическую объемную концентрацию феррочастиц $\varphi_c = 0.130$ и критический параметр $\lambda_c \approx 2.8$, что близко к границе формирования устойчивых цепочечных агрегатов. Однако при учете ван-дер-ваальсова притяжения критический параметр λ_c существенно уменьшается до значений 1.8 - 2.0 (при комнатных температурах $A/kT \approx 70 - 80$). Еще более сильное уменьшение критического значения параметра магнито-дипольного взаимодействия происходит при учете мягкости стерической оболочки. На Рис.2 приведены зависимости λ_c от энергии ϵ упругого отталкивания оболочек для различных энергий ван-дер-ваальсового притяжения. Особенность данных зависимостей заключается в наличии почти горизонтального плато, начинающегося со значений $\epsilon/kT \approx 5$. В этой области энергия упругого отталкивания настолько велика, что частицы могут рассматриваться как жесткие. При уменьшении энергии ϵ межчастичное притяжение приводит к возможности сближения частиц на расстояние, меньшее гидродинамического диаметра d_h . В результате потенциальный минимум становится глубже, и фазовое расслоение начинается при более высоких температурах и для более мелких частиц.

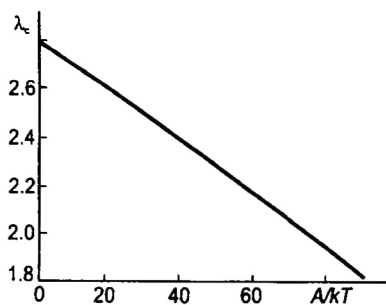


Рис. 1: Зависимость критического параметра магнито-дипольного взаимодействия λ_c от относительной энергии ван-дер-ваальсового взаимодействия A/kT в отсутствие магнитного поля для предельно жестких стерических оболочек $\epsilon \rightarrow \infty$.

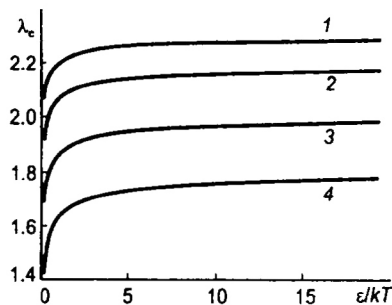


Рис. 2: Зависимость критического параметра магнито-дипольного взаимодействия λ_c от интенсивности отталкивания ϵ стерических оболочек при различных значениях относительной энергии ван-дер-ваальсового взаимодействия $A/kT = 50$ (1), 60 (2), 75 (3), 90 (4).

В целом, приведенные результаты показывают, что учет сил Ван-дер-Ваальса необходим для корректной оценки условий фазового расслоения ферроколлоидов. Роль мелкодисперсных фракций в процессах агрегатообразования мала, поэтому на первый план выходит анализ влияния полидисперсности ферроколлоидов на условия фазового расслоения.

Впервые вопрос о влиянии полидисперсности феррожидкости на условия фазового расслоения был, видимо, поднят в работе [5], где модель бидисперсной феррожидкости использовалась в качестве первого приближения к реальной полидисперсной системе. В работе [5] было показано, что образующаяся при фазовом расслоении сильноконцентрированная фаза содержит в основном крупные частицы, в то время как мелкие частицы составляют "газоподобную" фазу. Вопрос о том, насколько критичным для фазового расслоения является размер крупных частиц, ранее исследован не был. Для изучения этого вопроса были рассмотрены условия фазового расслоения двух модельных бидисперсных ферроколлоидов, отличающихся только размерами фракций. Первая имеет параметры: $x_1 = 7\text{нм}$, $x_2 = 16\text{нм}$, $\nu_1 = 95\%$, $\nu_2 = 5\%$, $\delta = 0.8\text{нм}$, $l = 2.2\text{нм}$ (модель I), а вторая $x_1 = 8\text{нм}$, $x_2 = 15\text{нм}$, $\nu_1 = 95\%$, $\nu_2 = 5\%$, $\delta = 0.8\text{нм}$, $l = 2.2\text{нм}$ (модель II). Частицы предполагались магнетитовыми, объемная концентрация магнитной фазы принималась равной $\varphi_m = 0.05$, общая толщина немагнитного слоя на поверхностях частиц обеих фракций 3нм . На Рис.3 показана молярная доля крупных частиц в сосуществующих фазах. Если в исходных системах содержание крупных частиц

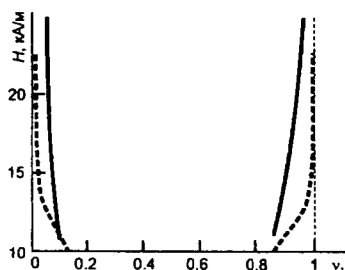


Рис. 3: Фазовая диаграмма модельных бидисперсных ферроколлоидов в плоскости: магнитное поле H - молярная доля крупных частиц в общей концентрации ν_2 . Сплошная кривая - модель I, штрих-пунктир - модель II.

составляло 5%, то в капельных агрегатах уже 70 – 80% частиц - крупные (правые ветки на Рис.3). В "газоподобной" фазе (левые ветки) 97 – 99% частиц относится к мелкодисперсной фракции. Такое разделение частиц между фракциями свидетельствует о том, что общий объем выделяющихся капельных агрегатов является весьма незначительным и составляет всего несколько

процентов от общего числа расслоившейся магнитной жидкости. Параметры сосуществующих фаз фактически идентичны для обеих рассматриваемых систем, от размеров частиц зависит только значение напряженности магнитного поля, при которых наступает фазовое расслоение. Полученные данные о физических характеристиках капельных агрегатов качественно соответствуют результатам известных экспериментальных исследований фазового расслоения магнитного коллоида, например [6].

Глава 3. Исследование ферроколлоидов, стабилизированных ДЭС

В данной главе исследуются термодинамические свойства ионно-стабилизированных ферроколлоидов (осмотическое давление и фазовое расслоение) при различных концентрациях электролита в системе.

Межчастичное взаимодействие в ионно-стабилизированных ферроколлоидах может быть описано следующими потенциалами:

1. ван-дер-ваальсово притяжение (2);
2. магнито-дипольное взаимодействие феррочастиц (1);
3. электростатическое отталкивание [7]:

$$U_e(ij) = 4\epsilon d_i d_j \left(\frac{kT}{q_i} \right)^2 \tanh \left(\frac{\psi_0(i)}{4} \right) \tanh \left(\frac{\psi_0(j)}{4} \right) \times \quad (10) \\ \times \frac{\exp(-\kappa(r - d_{ij}))}{r},$$

где ϵ - диэлектрическая проницаемость раствора, q_i - заряд иона, d_i - диаметр i -ой частицы с учетом слоя адсорбированных ионов, $\kappa = (8\pi q^2 C / \epsilon \kappa T)^{1/2}$ - параметр Дебая, C - концентрация ионов заряда q_i , ψ_0 - безразмерный электрический потенциал поверхности частиц.

При относительно низких концентрациях электролита ($\approx 10^{-3} - 10^{-2}$ моль/л) кулоновское отталкивание заряженных феррочастиц экранируется слабо и проявляется на больших расстояниях между частицами. В этом случае эффективный диаметр d_e твердых сфер существенно превышает диаметр металлических частиц d_s , соответственно, эффективная объемная концентрация частиц с диаметром d_e оказывается в несколько раз больше, чем объемная доля твердой фазы в феррожидкости. За счет этого, осмотическое давление системы феррочастиц резко нарастает (на два десятичных порядка) при увеличении концентрации металлических частиц от 1% до 10%. На Рис.4 показана зависимость осмотического давления от объемной концентрации феррофазы при различных концентрациях электролита в системе. При увеличении концентрации электролита (кривая 2) значение осмотического давления в системе растет медленнее.

Для достаточно высоких концентраций электролита (> 0.1 моль/л) наблюдается сильное экранирование кулоновского отталкивания, поэтому характерная толщина двойного слоя оказывается меньше диаметра частиц d_s , и $d_e \sim d_s$. За счет сужения области отталкивания проявляется достаточно глубокая потенциальная яма, связанная с притяжением Ван-дер-Ваальса и магнито-дипольным взаимодействием. Глубина этой ямы увеличивается с ростом концентрации электролита в системе (становится порядка kT), что и является физико-химической причиной явления фазового расслоения феррожидкостей под влиянием избыточного электролита. Характерная фазовая диаграмма ионно-стабилизированного ферроколлоида в плоскости: концентрация электролита C (моль/л) - концентрация феррочастиц φ_m показана на Рис.5. Левая (сплошная линия) и правая (штрих-пункт) ветки соответствуют концентрациям феррочастиц в слабо- и сильноконцентрированной фазах соответственно, точки - экспериментальные значения [8] по слабоконцентрированной фазе. Между ветками расположена область параметров, при которых жидкость расслаивается. Исходная концентрация феррофазы $\varphi_m = 0.08$. Наблюдается хорошее совпадение развитой модели и опытных результатов.

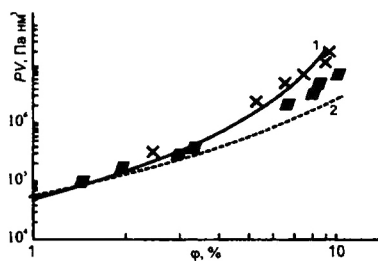


Рис. 4: Зависимость осмотического давления от концентрации феррофазы при различных концентрациях электролита: 1 (модель): $C=0.0025$ моль/л, кресты - эксп. данные [6]; 2 (модель): $C=0.01$ моль/л, ромбы - эксп. данные [6].

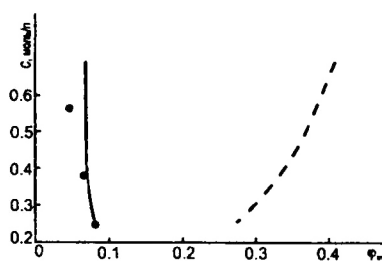


Рис. 5: Фазовая диаграмма ферроколлоида в плоскости: концентрация электролита - концентрация феррочастиц. Исходная концентрация феррофазы $\varphi_m = 0.08$. Кривые - данные модели, точки - эксп. данные [8].

Глава 4. Межчастичные корреляции в ферроколлоидах

Межчастичные корреляции существенно влияют на многие важные макроскопические характеристики ферроколлоидов, например, осмотическое давление, сжимаемость, внутреннюю и свободную энергии и им подобные. Экспериментально информация о межчастичных корреляциях в ферроколлоидах может быть получена методами электронного, электромагнитного и ней-

тронного рассеяния. Измеряя интенсивность рассеяния при различных углах, можно определить величину, называемую структурным фактором рассеяния. Структурный фактор связан с Фурье-образом парной корреляционной функции:

$$S(\vec{q}) = 1 + n \int [g(r) - 1] e^{-i\vec{q} \cdot \vec{r}} d\vec{r}, \quad (11)$$

Поэтому возникает необходимость создания теоретической модели, которая связала бы межчастичные корреляции и экспериментально наблюдаемое рассеяние.

В данной главе построена парная функция распределения для ферроколлоидов, моделируемых различными системами: дипольными твердыми и мягкими сферами. Каждая из систем, в свою очередь, исследуется с различными дополнительными потенциалами центрального притяжения и отталкивания. Также, для всех систем, проанализировано влияние главных параметров (параметр диполь-дипольного взаимодействия, концентрация феррочастиц и т.д.) на поведение парной функции распределения.

Парная функция распределения $g(r)$ содержит в себе полную информацию о межчастичных корреляциях в ферроколлоидах, и с ее помощью могут быть рассчитаны термодинамические характеристики системы. Парную функцию распределения можно разложить в ряд по степеням концентрации φ [3]:

$$g(r) = \exp(-U(r)/kT) \left[1 + \sum_{i=3}^{\infty} \beta_i(r) \varphi^{i-2} \right], \quad (12)$$

где $U(r)$ - межчастичный потенциал, который зависит от природы взаимодействующих частиц, $\beta_i(r)$ - вириальные коэффициенты, описывающие влияние $i - 2$ частиц на парные корреляции 1 и 2 частиц. Главный член ряда (12) - $\exp(-U(r)/kT)$ - учитывает взаимодействие только между частицами 1 и 2. Коэффициент β_3 показывает влияние третьей частицы на взаимодействие 1 и 2. Соответственно, коэффициент β_4 отражает вклад третьей и четвертой частиц во взаимодействие 1 и 2 и т. д. [3, 9].

На Рис.6 изображена парная функция распределения в зависимости от расстояния между частицами при концентрации $\varphi = 0.1$ и проведено сравнение данных разработанной теоретической модели с результатами компьютерного моделирования [10]. Видно, что уже при малых концентрациях формируется высокий первый пик (первая координационная сфера). Это свидетельствует о том, что нецентральное диполь-дипольное взаимодействие проявляется в коллективе феррочастиц как эффективное межчастичное притяжение. Первый максимум находится на расстоянии $r \sim d = 20$ нм, что говорит о высокой вероятности нахождения случайно выбранной частицы вблизи

некоторой центральной. Также на графике появляется первый минимум, разграничивающий первую и вторую координационные сферы. В этой области вероятность нахождения частиц небольшая.

На Рис.7 изображен структурный фактор $S(q)$ для дипольных твердых сфер в отсутствии поля для различных объемных концентраций φ при постоянном параметре диполь-дипольного взаимодействия $\lambda = 1$. На графике приведено сравнение теории и компьютерного эксперимента, выполненного в Университете Эдинбурга, Великобритания. Видно, что с увеличением объемной концентрации феррочастиц высота первого пика увеличивается. Наблюдается хорошее согласие теоретически определенного структурного фактора и результатов компьютерного эксперимента.

Присутствие внешнего магнитного поля вносит анизотропию в исследуемую систему, поскольку появляется выделенное направление магнитных моментов феррочастиц. На Рис.8 изображен структурный фактор $S(q_{\perp}, q_{\parallel})$, спроектированный на плоскость q_{\perp} и q_{\parallel} для безразмерного волнового вектора qd в направлениях параллельном и перпендикулярном полю, параметр диполь-дипольного взаимодействия λ равен 1, объемная концентрация φ составляет 10%. На рисунке (Рис.8а) параметр Ланжевена $\alpha = mH/kT = 0$ и структурный фактор изотропен, а на рисунке (Рис.8б) параметр Ланжевена $\alpha = 5$ и отчетливо наблюдается анизотропия структурного фактора.

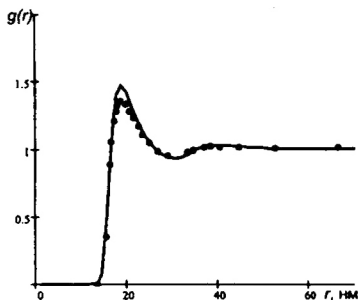


Рис. 6: Парная функция распределения $g(r)$ для системы дипольных мягких сфер, $\varphi = 0.1$. Кривая - теоретическая модель, точки - компьютерное моделирование [10].

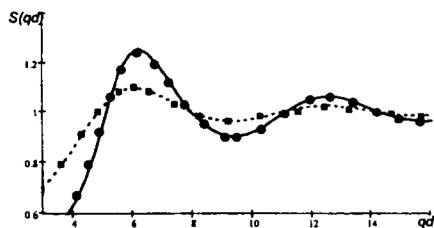


Рис. 7: Структурный фактор $S(q)$ для дипольных твердых сфер в отсутствии поля при $\lambda = 1$ для различных объемных концентраций φ : $\varphi = 0.1$: штрих-пунктир - теория, квадраты - комп. эксп.; $\varphi = 0.2$: сплошная линия - теория, круги - комп. эксперимент.

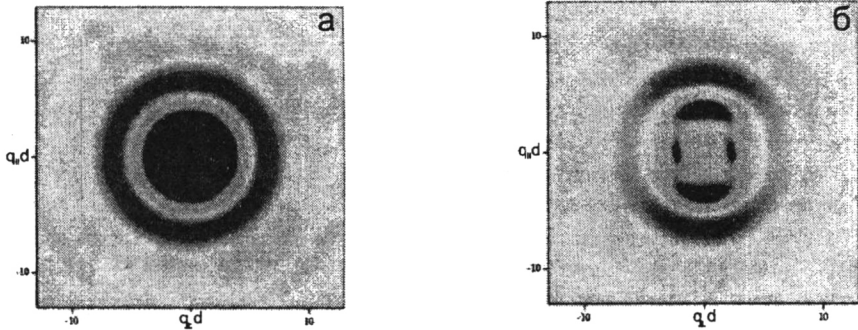


Рис. 8: Структурный фактор $S(q_{\perp}, q_{\parallel})$ спроектированный на плоскость q_{\perp} и q_{\parallel} для безразмерного волнового вектора \vec{q} в направлениях, параллельно и перпендикулярно полю. Параметр диполь-дипольного взаимодействия $\lambda = 1$, объемная концентрация $\varphi = 0.1$. На рисунке а) параметр Ланжевена $\alpha = 0$, на рисунке б) параметр Ланжевена $\alpha = 5$.

Основные результаты и выводы

В работе построена теоретическая модель, основанная на методе термодинамических возмущений, описывающая явление фазового расслоения и свойства образующихся фаз. Результаты теоретического исследования фазового расслоения ферроколлоида позволяют сделать два принципиальных вывода. Во-первых, важнейшую роль в фазовом расслоении играет ван-дер-ваальсово притяжение. Именно наличие этого взаимодействия обеспечивает фазовое расслоение ферроколлоидов с небольшой интенсивностью магнитодипольного взаимодействия. Внешнее магнитное поле стимулирует фазовое расслоение, так как под его действием усиливается эффективное магнитодипольное притяжение феррочастиц. Это эффективное притяжение между частицами проявляется наряду с ван-дер-ваальсовым притяжением и способно привести к нарушению термодинамической устойчивости ферроколлоида. Во-вторых, на условия фазового расслоения оказывают сильное влияние размеры частиц, присутствующих в ферроколлоиде. Для крупных частиц стерические стабилизирующие слои не способны экранировать ван-дер-ваальсово притяжение. При понижении температуры крупнодисперсная фракция способна вызвать расслоение ферроколлоида и в отсутствии магнитного поля. Нарушение термодинамической устойчивости происходит именно в подсистеме крупных частиц, поэтому реально в фазовом расслоении участвуют только эти частицы.

Построенная модель легко обобщается на случай частиц различного размера и включает в себя другие типы межчастичного взаимодействия, что было показано в главе 3 на примере ионно-стабилизированных ферроколлоидов.

На базе разработанной модели изучены свойства ионно-стабилизированных ферроколлоидов (осмотическое давление и фазовое расслоение) в зависимости от концентрации электролита. Показано, что при умеренных концентрациях электролита при увеличении концентрации металлических частиц растет осмотическое давление, а при больших концентрациях электролита в системе возможно явление фазового расслоения. Также выявлено, что фазовое расслоение в ионно-стабилизированных ферроколлоидах наблюдается только при наличии достаточно крупных частиц в системе.

В четвертой главе построена теоретическая модель, позволяющая сделать вывод о внутренней структуре ферроколлоидов. Впервые теоретически предсказана анизотропия парной функции распределения и структурного фактора рассеяния ферроколлоида во внешнем магнитном поле в отсутствии агрегатов. Рассеяние в структурном факторе ферроколлоида вдоль направления внешнего магнитного поля оказывается интенсивнее, нежели в перпендикулярном направлении. Причина заключается в том, что внешнее магнитное поле приводит к большей коррелированности во взаимных расположениях частиц в продольном к полю направлении. В перпендикулярном полю направлении взаимные межчастичные корреляции ослабевают.

Построенные теоретические модели хорошо описывают данные экспериментов и результаты компьютерного моделирования.

Основное содержание диссертации опубликовано в работах:

Статьи в ведущих рецензируемых научных журналах, определенных ВАК:

1. Иванов А. О., Новак Е. В. *Фазовое расслоение ферроколлоидов: роль ван-дер-ваальсового взаимодействия* // Коллоид. журн. - 2007. - Т.69, N 3. - С. 332-341.

2. Крутикова Е. В., Иванов А. О., Елфимова Е. А. *Термодинамические свойства ионностабилизированных нанодисперсных ферроколлоидов* // Известия вузов. Физика. - 2009. - Т.52, N 11/3.

3. Cerda J., Elfimova E., Ballenegger V., Krutikova E., Ivanov A., Holm C. *Behavior of bulky ferrofluids in the diluted low coupling regime: theory and simulation* // Phys. Rev. E. - 2010. - Vol.81. - P. 011501-011501-11.

Другие публикации:

4. Крутикова Е. В. *Влияние взаимодействия Ван-дер-Ваальса на фазовое расслоение ферроколлоидов* // Сборник научных трудов 12-ой Международной Плесской конференции по магнитным жидкостям, Плес. - 2006. - С. 58-63.

5. Крутикова Е. В. *Статистико-механическая модель ионных феррожидкостей* // Сборник научных трудов Всероссийской научной конференции "Физико-химические и прикладные проблемы магнитных дисперсных нано-

систем Ставрополь. - 2007. - С. 323-328.

6. Иванов А. О., Крутикова Е. В. *Осмотическое давление ионных феррожидкостей* // Сборник научных трудов 15-ой Зимней школы по механике сплошных сред, Пермь.- 2007. - С. 96-99.

7. Елфимова Е. А., Иванов А. О., Крутикова Е. В. *Ионностабилизированные магнитные жидкости: межчастичные корреляции и структурный фактор рассеяния*// Сборник научных трудов 13ой Международной Плесской конференции по магнитным жидкостям, Плес. - 2008. - С. 152-157.

8. Крутикова Е. В. *Влияние магнитного поля на микроструктуру феррожидкости с умеренным межчастичным диполь-дипольным взаимодействием* // Сборник научных трудов II Всероссийской научной конференции "Физико-химические и прикладные проблемы магнитных дисперсных наносистем Ставрополь. - 2009. - С. 291-297.

9. Иванов А. О., Новак Е. В. *О роли вандерваальсового взаимодействия в фазовом расслоении магнитных жидкостей* // Сборник тезисов 14-ой Зимней школы по механике сплошных сред, Пермь.- 2005. - С. 134.

10. Новак Е. В. *Математическое моделирование явления фазового расслоения в магнитных жидкостях* // Тезисы докладов XIV Всероссийской школы-конференции "Математическое моделирование в естественных науках Пермь - 2005. - С. 54.

11. Novak E., Ivanov A. *Phase Separation of Polydisperse Ferrofluids* // Book of abst. "Euromech Colloquium 470. Recent Development in Ferrofluid Research Dresden, Germany. - 2006. - P. 75-76.

12. Новак Е.В. *Влияние основных факторов на условия фазового расслоения магнитных жидкостей* // Тезисы докладов XV Всероссийской школы-конференции "Математическое моделирование в естественных науках Пермь. - 2006. - С. 69.

13. Крутикова Е.В. *Математическое моделирование осмотического давления ионных феррожидкостей* // Тезисы докладов 13ой Всероссийской научной конференции студентов-физиков и молодых ученых, Ростов-на-Дону, Таганрог. - 2007. - С. 284-285.

14. Ivanov A., Krutikova E. *Statistical mechanical model of ionic ferrofluid* // Book of abst. "11th International Conference on Magnetic Fluids Kosice, Slovakia. - 2007. - 2P. 39.

15. Елфимова Е. А., Иванов А. О., Крутикова Е. В. *Межчастичные корреляции в ионностабилизированных магнитных нанокolloидах* // Сборник тезисов I всероссийской конференции "Многомасштабное моделирование процессов и структур в нанотехнологиях Москва. - 2008. - С. 100-102.

16. Camp P.J., Cerda J.J., Elfimova E.A., Krutikova E.V., Holm C., Ivanov

A.O. *Computer simulation and theoretical modeling of the structure factor of magnetic fluids* // Book of abst. Moscow Int. Symp. on Magnetism, Москва. - 2008. - С. 236.

17. Elfimova E., Ivanov A., Krutikova E. *Structural properties of ionic-stabilized ferrofluids under a magnetic field* // Book of abst. International Conference Physics of Liquid Matter: Modern Problems, Kyiv, Ukraine. - 2008. - P. 227.

18. Elfimova E., Ivanov A., Krutikova E. *Theoretical modeling of structure factor of ferrofluid under a magnetic field* // Book of abst. 8th of German ferrofluid workshop, Mainz, Germany. -2008.

19. Elfimova E., Ivanov A., Krutikova E. *Ionic stabilized ferrofluid: anisotropy of the structure factor under the external magnetic field* // Book of abst. 8th of German ferrofluid workshop, Mainz, Germany. -2008.

20. Елфимова Е. А., Иванов А. О., Крутикова Е. В. *Давление магнитной жидкости* // Сборник тезисов 16-ой Зимней школы по механике сплошных сред, Пермь. - 2009. - С. 170.

21. Елфимова Е. А., Иванов А. О., Крутикова Е. В. *Термодинамические свойства ионностабилизированных нанодисперсных ферроколлоидов* // Сборник тезисов II всероссийской конференции "Многомасштабное моделирование процессов и структур в нанотехнологиях Москва. - 2008. - С. 219-221.

22. Елфимова Е. А., Крутикова Е. В. *Теоретическое исследование анизотропии структурного фактора рассеяния магнитных жидкостей во внешнем магнитном поле* // Сборник тезисов Всероссийской научной школы для молодежи "Современная нейтронография: междисциплинарные исследования наносистем и материалов Дубна. - 2009. - С. 29.

Список литературы

- [1] Hayes C. F. *Observation of association in a ferromagnetic colloid* // J. Col. Int. Sci. - 1975. - Vol. 52, N 2. - P. 239-243.
- [2] Petersen E. A., Krueger A. A. *Reversible field induced agglomeration in magnetic colloid* // J. Col. Int. Sci. - 1977. - Vol. 62, N 1 - P. 24-33.
- [3] Балеску Р. *Равновесная и неравновесная механика* // М: Мир, 1978. - Т.1. - 405 с.
- [4] Barker J. A., Henderson D. *Perturbation Theory and Equation of State for Fluids. II. A Successful Theory of Liquids* // J. Chem. Phys. - 1967. - Vol. 47. - P. 4714-4721.

- [5] Иванов А. О. *Фазовое расслоение магнитных коллоидов* // Коллоид. журн. - 1995. - Т. 57, N 3. - С.347-353.
- [6] Cousin F., Dubois E., Cabuil V. *Tuning the interactions of a magnetic colloidal suspension*// Phys. Rev. E. - 2003. - Vol. 68. - P. 021405.
- [7] Дерягин Б. В., Чураев Н. В., Муллер В. М. *Поверхностные силы*// М.: Наука. 1985. - 399 с.
- [8] Bacri J.-C., Perzynski R., Cabuil V., Massart R. *Phase diagram of an ionic magnetic colloid: experimental study of the effect of ionic strength*// J. Colloid Int. Sci. - 1989. - Vol. 132. - P.43.
- [9] Cerda J., Elfimova E., Ballenegger V., Krutikova E., Ivanov A., Holm C. *Behavior of bulky ferrofluids in the diluted low coupling regime: theory and simulation* //Phys. Rev. E. - 2010. - Vol.81. - P. 011501-011501-11.
- [10] Meriguet G., Jardat M., Turq P. *Structural properties of charge-stabilized ferrofluids under a magnetic field: a Brownian dynamics study* // J. Chem. Phys. - 2004. - Vol. 121, N12. - P. 6078.

Работа частично выполнена при финансовой поддержке Министерства Образования и науки РФ в рамках Аналитической ведомственной целевой программы "Развитие научного потенциала высшей школы" (проект 2.1.1/1535 - главы 1,2), Федеральной целевой программы "Научные и научно-педагогические кадры инновационной России" на 2009-2013 годы (госконтракты 02.740.11.0202 - главы 3,4).

Подписано в печать 21.01.10г. Формат 60x84/16

Бумага офсетная. Усл. печ. л. 15.

Заказ № . Тираж 100.

Отпечатано в ИПЦ "Издательство УрГУ".

г. Екатеринбург, ул. Тургенева, 4.